



TITLE:

難還元性金属の製造に関する高温化学的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

阪口, 新

CITATION:

阪口, 新. 難還元性金属の製造に関する高温化学的研究. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-06-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211300>

RIGHT:

【201】

氏 名	阪 口 新 さか ぐち すすむ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 6 9 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 6 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	難還元性金属の製造に関する高温化学的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 澤 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は化合物の還元が困難な金属とされている金属チタンおよび金属ケイ素を採取することを目的として、高温化学的な方法により行なった研究をまとめたもので、緒言、3編5章からなっている。

第1編は高温化学処理により金属チタンをうる方法について研究したものである。これに関しては従来 Kroll 法が行なわれているが、回分式操作が要求されること、副生塩化物除去に際しチタンが酸化されること、原料マグネシウムが資源ならびにその価格の問題で難点があることなどから必ずしも最良の方法とはいえず、これに対し四塩化チタンのナトリウム還元法がより有利と考え、とくにこの方法について検討したゆえんをのべ緒言としている。

まず第1章において四塩化チタンのナトリウム還元による製造方法について研究した結果をまとめている。まずこの反応の可能性について熱力学的に検討し、自由エネルギー変化および平衡定数を求めて広い温度範囲にわたって完全に起こりうる反応であることを認めている。つぎにこの方法を Kroll 法と同様の装置で行なうときは金属ナトリウムの蒸発が激しく反応圈から逃失して低温部（例えば反応装置のパッキング冷却部分）に凝縮することを認め、これを改良する目的で反応装置全体を均一に加熱するようにし、四塩化チタン導入管を外部より入れるのでそこが低温部となり、ナトリウムが凝縮し導入管を閉塞するなどの難点があることを見出した。そこで四塩化チタン導入管先端をナトリウムとの直接接触を防ぐようにすればこの閉塞を防止できることを認め、さらに反応装置全体を均一に加熱する方法を併用してナトリウムの逃失を抑えるようにしてこの反応を円滑に進行させるのに成功している。この装置を用い、出来るだけ低温で反応を進める条件をもとめ、その実用性をより一層高めようとした。このようにして得られるチタンは粉末状であり、操作の連続化には適していることを認めている。さらに金属チタンの生成量と反応温度との関係をしらべ、一般には 400°C 以上の温度が必要であるが、水素雰囲気のもとで還元が促進されることを明らかにし、これはまず水素化ナトリウムが生成してこれが四塩化チタンを還元するものであると説明している。

つぎに第2章では反応の機構について検討し、



なる主反応の他に副反応として

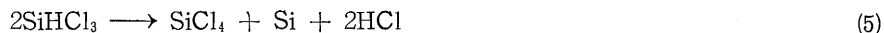


の反応が起こることを認め、低温ほど(2)、(3)の反応が起こる割合が多くなることを示している。さらに反応速度を実測し解析した結果、塩化ナトリウムの融点以下の温度では、反応は熔融したナトリウム表面に形成される生成物の固体層を通しての四塩化チタンの拡散によって律速されることを立証している。したがってこの律速段階を解消するにはまず高温が必要であるが、このときにはナトリウムの蒸発を防ぐために四塩化チタンとともにナトリウムを反応容器内へ連続的に供給することが有効であり、また固体生成物層を除去する方法(攪拌など)を講ずれば比較的低温でも可能であると考えている。

第2編は金属ケイ素製造に関する研究をまとめたものである。すなわち、金属による還元法としては従来の亜鉛還元法に対し、高純度アルミニウムによる方法を比較し、またトリクロルシランの熱分解および水素還元法について検討している。

まず第1章は四塩化ケイ素のアルミニウム還元法について研究したものである。すなわち、四塩化ケイ素蒸気と液体アルミニウムとの間で反応が起こることを熱力学的にたしかめ、さらに実験し生成ケイ素はアルミニウム中に板状結晶あるいは微細な粉末として晶析するが、アルミニウム蒸気と反応する際には針状結晶として得られることを認めている。また本反応の速度を測定し、これを解析して四塩化ケイ素の流量が小さいときはその流量に支配されるが、大きい場合にはアルミニウム表面を蔽う生成ケイ素結晶が液体アルミニウム中へ拡散する速度により決まることを認め、その拡散係数を推算している。このようにして得られるケイ素は約0.1%のアルミニウムを溶解しているほかに、原料からの痕跡の鉄、銅、マグネシウムなどの不純物を含んでいるが、さらに精製操作をへて高純度のケイ素が得られるものであるとしている。

上記の結果を検討しかなり高純度のケイ素は得られるがアルミニウムを微量混入し、半導体用としては不十分であると考え、つぎに精製が容易であるトリクロルシランを原料としてさらにほかに還元剤を必要としない熱分解法をとりあげ、これを第2章にまとめている。すなわち、トリクロルシランはケイ素と塩化水素との反応で容易に製造され、かつ蒸溜によって効果的に精製できる。精製したトリクロルシランを熱分解し高純度ケイ素を得る条件を求めたところ 1000°C 付近に収率最大の点が存在し 1000°C 以上の高温ではケイ素の析出量が減少することを認めている。この事実の説明のためにトリクロルシランの熱分解反応をガスクロマトグラフなどを用い実験的ならびに熱力学的に検討し、反応の機構を考察してつぎの三つの反応が併行しておこるものとしている。



上式にて、低温では(4)が支配的であるが、1,100°C 付近から高温では(5)式あるいは(6)式の反応の割

合が増加し、さらに高温では次第に(6)式が支配的となり SiCl_2 は低温度で重合するかあるいは不均一化反応によりケイ素を析出することを認めている。またこの熱分解反応の速度をしらべ 700°C 以下ではトリクロルシランの分圧に関して四次反応であることを明らかにしている。

なお、本章の実験においてジクロルシラン、トリクロルシラン、四塩化ケイ素などの相互の分離定量法にガスクロマトグラフが適用できることを確かめ、固定相液体としてシリコーン DC-550 を用いることを見出している。

第3章はトリクロルシランを水素で還元する方法について述べたものである。まず熱力学的に自由エネルギー変化および平衡定数を算出し、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上の高温では水素とトリクロルシランのモル比を10以上にすると、トリクロルシランの熱分解反応はほとんど起こらず、水素還元反応のみをほぼ100%起こすことが出来ることを認め、この傾向を実験的に確かめている。したがって、水素を混合することはよりトリクロルシランよりのケイ素の収率を高めるのに有効であるとしている。しかし水素の混合割合が大きくなるにつれトリクロルシランの分圧が低くなるためにケイ素析出速度が小さくなり、実際的には反応の条件および装置に応じた最適値が存在すると述べている。

第3編において本研究をすべて総括し結論としている。

論文審査の結果の要旨

電子工業、航空機工業、原子力工業などの発展に伴って、いままで実用的には使われなかった新しい金属材料が開発されるようになった。それだけにその要求される材料特性はきびしくまたその製造技術には未知な点が多くしかも従来にない高度な内容が要求されている。これらのうちその化合物の還元が困難なものとして構造材料としてのチタンおよび半導体材料としてのケイ素を選び、高温化学的処理による製造法の開発を試み、またその学問的基礎を明らかにし将来の発展の資料にしようとしたものである。これらの研究に対し著者はまず熱力学的な計算により反応の自由エネルギー変化および平衡定数をもとめて反応生起の可能性を見定めることから始め、これを実験により確かめ、さらに反応速度を実測してその結果を解析して反応の機構あるいは律速段階を明らかにする方法を一貫して採っている。しかも高温化学的処理を必要とするこの場合に、反応装置に特殊の工夫を加え、このような研究方法を可能とした点に多くの新しい問題の解決を達成している。この研究方法を具体的に四塩化チタンのナトリウム還元によるチタンの製造、四塩化ケイ素のアルミニウム還元法、トリクロルシランの熱分解法および水素還元法に適用して成功を収めるとともに工業的に実施する場合の貴重な示唆を多く獲得することができたものである。

さらにこの一連の研究の間にガスクロマトグラフィーによるジクロルシラン、トリクロルシランおよび四塩化ケイ素などの相互の分離と定量的方法を見出すなどの成果も得ている。

以上のように難還元性金属の製造に関する高温化学的研究をまとめた本論文は新金属材料のうちチタンおよびケイ素の製造につき基礎的に解明し、さらに研究方法そのものに対して正面から取り組み、今後の高温化学的研究に多くの活路を開いたものである。この意味で本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。